



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Engenharia Automotiva**

**OBTENÇÃO DE POLÍMEROS A PARTIR DA
GLICERINA E SUA APLICAÇÃO EM COMPONENTES
VEICULARES**

**Autora: Talita Raquel Helena Ribeiro Silva
Orientadora: Prof^a Dr^a Sandra Maria da Luz**

**Brasília, DF
2014**



TALITA RAQUEL HELENA RIBEIRO SILVA

**OBTENÇÃO DE POLÍMEROS A PARTIR DA GLICERINA E SUA APLICAÇÃO EM
COMPONENTES VEICULARES**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia Automotiva da Universidade de Brasília, como requisito para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Automotiva.

Orientadora: Profª Drª Sandra Maria da Luz

**Brasília, DF
2014**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

Silva, Talita Raquel Helena Ribeiro.

Obtenção de polímeros a partir da glicerina e sua aplicação em componentes veiculares. / Talita Raquel Helena Ribeiro Silva. Brasília: UnB, 2014. 45 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília

Faculdade do Gama, Brasília, 2014. Orientação: Sandra Maria da Luz.

1. Glicerina. 2. Polímero de glicerina. 3. Caracterização térmica e espectrométrica. 4. Componentes veiculares. I. Luz, Sandra Maria da. II. Dr^a.

CDU Classificação



OBTENÇÃO DE POLÍMEROS A PARTIR DA GLICERINA E SUA APLICAÇÃO EM COMPONENTES VEICULARES

Talita Raquel Helena Ribeiro Silva

Monografia submetida como requisito para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Automotiva da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 26/11/2014, apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Profª Drª Sandra Maria da Luz, UnB/ FGA
Orientadora

Profº Dr Marcelo Bento da Silva, UnB/ FGA
Membro Interno Convidado

Mestre Luiz Carlos Correia de Jesus (SEE/DF)
Membro Externo Convidado

Brasília, DF
2014

RESUMO

A glicerina é considerada uma substância de grande relevância devido a sua alta aplicabilidade na indústria em geral. Dentre as formas de obtenção, a de maior proporção é obtida por meio da produção de biodiesel, biocombustível em crescente produção no país. Mesmo com alta produção e aplicabilidade, boa parte da glicerina obtida ainda não é utilizada devido a altos custos envolvendo processos de purificação para determinados fins, como também a ampliação de sua aplicação em materiais de alto valor agregado. Uma alternativa sugerida neste trabalho é a aplicação da glicerina como monômero para a síntese de polímeros. Reações de condensação podem ser feitas a fim de se obter um novo material, e este podendo ser aplicado na confecção de componentes veiculares. Desta maneira, este trabalho objetivou por elaborar técnicas para a síntese do polímero de glicerina e sua caracterização térmica, utilizando Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e espectrométrica, com a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), a fim de avaliar as reações de polimerização e as propriedades relacionadas à estabilidade térmica e processabilidade do material. Assim, para a polimerização, foram usadas Glicerina P.A. a diferentes concentrações de H_2SO_4 em meio reacional com ou sem agitação, e Glicerina de Soja a diferentes concentrações sob condição de agitação. A variação de massa também foi avaliada com o tempo a fim de medir a perda de água durante as reações de condensação. Dentre os polímeros obtidos através desta mistura, o Polímero de Glicerina P.A. 2% mol H_2SO_4 sob condição de agitação apresentou maior grau de polimerização, comprovado pela existência e intensidade da banda de éter obtida através da FTIR e de maior porcentagem de perda de massa durante a reação de polimerização. A perda de massa pode também ser associada à concentração de H_2SO_4 presente na reação, uma vez que, como catalisador, há maior influência na formação de água durante a polimerização. Notou-se que para concentrações acima de 2% mol H_2SO_4 sob agitação, a porcentagem de perda de massa foi menor, indicando que o limite máximo de concentração do catalisador ocorre a 2% mol H_2SO_4 .

Palavras-chave: glicerina, polímero de glicerina, componentes veiculares, caracterização térmica e espectrométrica.

ABSTRACT

Glycerin substance is considered very important due to its high applicability in the industry in general. Among the ways to obtain it, the highest proportion is through the biodiesel production, biofuel that has an increasing production in the country. Even with high production and applicability, most of the glycerin obtained through this process is still not used due to costs involving purification processes for certain purposes. This work aims to obtain pure glycerin polymer resulting from biodiesel production as well as analysis of their properties with a view to use in vehicle components. In this way, this work aimed to elaborate technics for the synthesis of the Glycerin Polymer and its thermal characterization, by using Thermogravimetric (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) and spectrometric, with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), in order to evaluate the polymerization reactions and the properties related to the thermal stability and substance processability. Thus, for the polymerization, it was used P.A. Glycerin at different concentrations of H_2SO_4 in a reaction course with or without agitation, and Soya Glycerin at different concentrations under agitation. The fluctuation of mass was also evaluated with the time in order to measure the water loss during the condensation concentration. Between the Polymers obtained through this mixture, the P.A. Glycerin Polymer 2% mol H_2SO_4 under agitation condition presented higher level of polymerization, confirmed by existence and intensity of ether spectrum obtained through FTIR and higher percentage of mass loss during the polymerization reaction. The mass loss can be also associated at concentration of H_2SO_4 present in the reaction, once that, as a catalyst, there is greater influence in the water formation during the polymerization. It was observed that for concentrations over 2% mol H_2SO_4 under agitation, the percentage of mass loss was smaller, indicating that the maximum limit of the catalyst occurs at 2% mol H_2SO_4 .

Keywords: glycerin, glycerin polymer, thermal and spectrometric characterization, vehicle components.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura esquemática do Glicerol, mostrando os principais elementos e grupos funcionais.....	13
Figura 2 – Gráfico da produção de glicerina gerada na produção de biodiesel.....	14
Figura 3 – Uso industrial da glicerina em volume.....	15
Figura 4 – Reação de transesterificação de triglicerídeo com álcool.....	16
Figura 5 – Processo de transesterificação para obtenção de biodiesel	17
Figura 6 – Reação de polimerização por adição	18
Figura 7 – Reação de polimerização do etileno	18
Figura 8 – Esquema para reação de polimerização com eliminação de água	19
Figura 9 – Polimerização do glicerol.....	19
Figura 10 – Curvas de TGA (em vermelho) e a derivada DTG (em azul).....	23
Figura 11 – Curva típica de DSC	24
Figura 12 – Sistema de aquecimento para transformação de glicerol	25
Figura 13 – Espectrômetro Thermo Scientific Nicolet iS10.....	26
Figura 14 – Analisador TA Instruments, modelo SDT Q600 TGA-DSC	27
Figura 15 – Perda de massa (%) dos polímeros em função do tempo (_CA: com agitação, _SA: sem agitação).....	28
Figura 16 – Espectros de Infravermelho de Glicerina P.A. e Polímeros de Glicerina P.A. sem condição de agitação	30
Figura 17 – Espectros de Infravermelho de Glicerina P.A. e Polímeros de Glicerina P.A. sob condição de agitação	31
Figura 18 – Espectros de Infravermelho de Glicerina de Soja e Polímeros de Glicerina de Soja sob condição de agitação.....	32
Figura 19 – Curvas TGA e DTG para Polímeros de Glicerina P.A. em comparação a Glicerina P.A., sem condição de agitação.....	34
Figura 20 – Curvas TGA e DTG para Polímeros de Glicerina P.A. em comparação a Glicerina P.A., sob condição de agitação.....	36
Figura 21 – Curvas TGA e DTG para Polímeros de Glicerina de Soja em comparação a Glicerina de Soja, sob condição de agitação.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do glicerol.....	13
Tabela 2 – Valores de absorção.....	21
Tabela 3 – Propriedades físicas das Análises a serem utilizadas.....	22
Tabela 4 – Equação de linearidade e R^2	29
Tabela 5 – Acompanhamento de perda de massa (%) a cada 100°C para os Polímeros de Glicerina e Glicerina Pura.....	40
Tabela 6 – Entalpias e temperaturas de pico a partir das informações das curvas DSC das amostras de Glicerina e Polímero de Glicerina.....	42

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	11
2.1. GLICEROL: FONTES E PROPRIEDADES.....	11
2.2. OBTENÇÃO DO GLICEROL VIA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	14
2.3. POLIMERIZAÇÃO DO GLICEROL.....	17
2.4. CARACTERIZAÇÃO POR TGA, DSC E FTIR DOS POLÍMEROS DE GLICERINA.....	20
3. METODOLOGIA.....	24
3.1. POLIMERIZAÇÃO DO GLICEROL.....	24
3.2. ACOMPANHAMENTO DA POLIMERIZAÇÃO POR AVALIAÇÃO DE MASSA.....	25
3.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS POLÍMEROS DE GLICERINA POR FTIR.....	27
3.4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS POLÍMEROS DE GLICERINA POR TGA-DSC.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
4.1. AVALIAÇÃO POR MASSA.....	28
4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS POLÍMEROS DE GLICERINA POR FTIR.....	29
4.3. CARACTERIZAÇÃO TGA - DSC	33
5. CONCLUSÕES.....	42
6. REFERÊNCIAS.....	43

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a qualidade do meio ambiente é assunto bastante discutido atualmente. Essa preocupação deve-se ao fato de, ao longo dos anos, ter ocorrido o uso indiscriminado do petróleo e seus derivados, gerando maior concentração de CO₂ na atmosfera e contribuindo assim para o agravamento do Efeito Estufa.

A geração de resíduos tóxicos, os vazamentos ocorridos, a alta de preços e a diminuição de reservas fizeram com que novas alternativas surgissem de modo a substituir ou diminuir o uso do petróleo como forma a corrigir ou amenizar os problemas criados ao longo do tempo. Uma solução encontrada foi uso de energia proveniente de fontes naturais, ou seja, energia renovável.

Como forma de energia renovável, surge o biodiesel que pode substituir em parte ou totalmente o uso de combustíveis fósseis em motores de combustão interna por Ciclo Diesel. O biodiesel é um combustível biodegradável resultante da mistura de óleos vegetais ou de gordura animal, que ao ser queimado ocorre a combustão completa. Os óleos vegetais utilizados na produção do biodiesel podem ser obtidos de qualquer oleaginosa, a exemplo do girassol, a mamona e a soja.

Para introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira, foi criado pelo Governo em 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) que dentre outros regulamentava a porcentagem mínima de biodiesel ao diesel. A porcentagem inicial era de 2% v/v passando para 7% v/v atualmente. Com o aumento da porcentagem, houve o aumento da produção de biodiesel e consequentemente o aumento da produção da glicerina associada ao processo.

A glicerina, ou glicerol, é o principal subproduto do biodiesel e possui várias aplicações. Com o aumento da sua produção, que em 2005 era de 69 m³ passando a 274.683 m³ em 2012 (ANP), surgiram diversos estudos a fim de se obter as mais diversas aplicações. Atualmente é utilizada na indústria farmacêutica, de alimentos, têxtil e entre outras, ou seja, possui várias possibilidades de uso aliada a baixo preço. O problema é que nem toda glicerina gerada é utilizada. Dentre as razões cita-se a quantidade de impurezas presentes que impedem o uso em determinadas aplicações industriais.

Ao ser obtida, inicialmente a glicerina é conhecida como glicerina bruta por conter alta quantidade de impurezas. A quantidade de impurezas e a qualidade inicial da glicerina dependem da qualidade das matérias-primas utilizadas no processo de obtenção do biodiesel. Para as aplicações industriais é necessário que se obtenha glicerina com certo nível mínimo de pureza. Após o processo de purificação obtém-se a glicerina pura que é a empregada nas indústrias.

Porém, cada aplicação depende de um nível determinado de pureza, fazendo com que nem toda glicerina pura seja utilizada. O descarte desse excedente geralmente é feito em rios ou é feita a queima, ambos gerando danos ao meio ambiente.

Assim, faz-se necessário a pesquisa por maior número de aplicações com a glicerina pura que não é utilizada nos processos industriais. Medeiros *et al.* (2010) analisou o uso de catalisadores para a produção de resinas termofixas ao passo que Azerêdo *et al.* (2013) analisou o uso de polímeros de glicerol como alternativa “verde” como cola para madeira.

Como objetivo deste trabalho, propõe-se a obtenção de um polímero de glicerina e avaliação da extensão de sua reação de polimerização caracterizada por análises térmicas e espectrométricas. O estudo de suas propriedades visa à aplicação na indústria automotiva, sabendo que existe alto número de componentes veículos que podem ser manufaturados com materiais poliméricos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. GLICEROL: FONTES E PROPRIEDADES

Encontrado naturalmente em vegetais e animais, o glicerol, comercialmente chamado de glicerina, foi preparado pela primeira vez pelo químico sueco Carl W. Scheele em 1779, mediante o aquecimento da mistura de óxido de chumbo (PbO) com óleo de oliva. Em 1948, aproximadamente, o glicerol passou a ser produzido sinteticamente a partir de matérias petroquímicas (BEATRIZ *et al.*, 2011). Além disso, o glicerol pode ser obtido como principal subproduto da produção de biodiesel por meio da reação de transesterificação, como subproduto na fabricação de sabão por meio da reação de saponificação, e em menor quantidade por via fermentativa por meio do método do carbonato ou do método do sulfito (ARRUDA *et al.*, 2007).

A obtenção de glicerina por meio da reação de saponificação ocorre pela mistura de óleo ou gordura em presença de uma base, a exemplo do hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH). A hidrólise produzirá o sabão, sal de ácido carboxílico, e o glicerol, álcool (FERREIRA, 2007). Segundo Arruda *et al.* (2007), o processo de saponificação está sendo pouco utilizado a nível industrial devido a substituição do sabão por detergente.

Dentre os processos de obtenção microbológica de glicerol, o processo por via fermentativa por meio do método sulfito é o mais importante onde o sulfito é incorporado ao meio de fermentação (com a levedura *Saccharomyces cerevisiae*) ocorrendo ao fim do processo rendimento de produção da glicerina de no máximo de 20%. Para o método do carbonato, utiliza-se o carbonato de sódio com a levedura *Saccharomyces ellipsoideus* obtendo ao fim um rendimento de 20% a 25% de glicerol (ARRUDA *et al.*, 2007).

Com relação ao método de obtenção da glicerina como subproduto do biodiesel, este procedimento será mais bem detalhado ao longo do texto por se tratar da fonte de a glicerina a ser utilizada neste trabalho.

Com três grupos hidroxílicos (OH), que são responsáveis pela solubilidade em água, o glicerol (ou glicerina) pode ser representado pela forma estrutural descrita na Fig. (1) e tem como nome oficial pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) propano -1,2,3- triol (MENDES, SERRA, 2012).

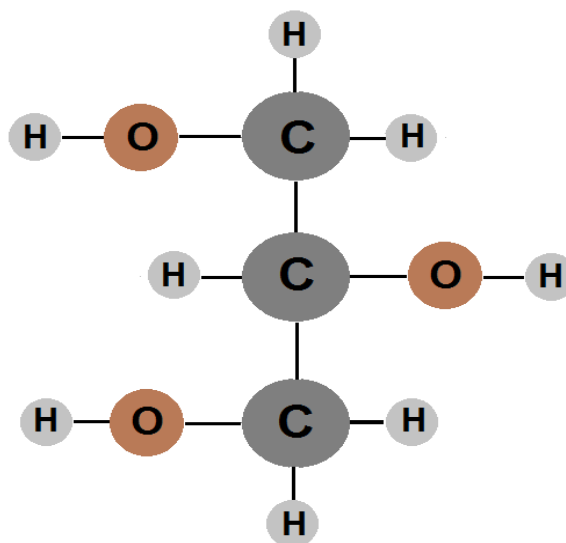


Figura 1- Estrutura esquemática do Glicerol, mostrando os principais elementos e grupos funcionais (adaptada de ARRUDA *et al.*, 2007).

O termo glicerol refere-se ao composto puro, 1,2,3 propanotriol (ARRUDA *et al.*, 2007). O grupo OH se liga por covalência a um átomo de carbono. As ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila restringem o escoamento entre os monômeros resultando em elevada viscosidade.

O termo glicerina refere-se a compostos purificados que contém quantidade mínima de 95% de glicerol (ARRUDA *et al.*, 2007). O glicerol na forma pura foi reconhecido como seguro para o consumo humano desde 1959. Destacando-se sua não toxicidade, alta viscosidade, a ausência de odor e cor, e sabor doce, e é possível destacar sua variabilidade na aplicação industrial. Algumas propriedades físico-químicas do glicerol também contribuem para sua alta aplicação, conforme descritas na Tab. (1).

Tabela 1 – Propriedades do glicerol (ARRUDA *et al.*, 2010).

Calor de Dissolução	5,8 KJ/mol
Calor de Formação	667,8 KJ/mol
Densidade (glicerol 100%) 25°C	1,262 kg/m ³
Ponto de Fusão	18°C
Peso Molecular	92,09 g/mol
Viscosidade 20°C	939 mPa s ⁻¹

Segundo a ANP/SPD (conforme Resolução ANP nº 17/2004), a produção de glicerina bruta no Brasil foi de 274.683 m³ em 2012 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP). O aumento da produção de glicerina gerada pela produção de biodiesel no Brasil pode ser acompanhado pelo gráfico da Fig. (2).

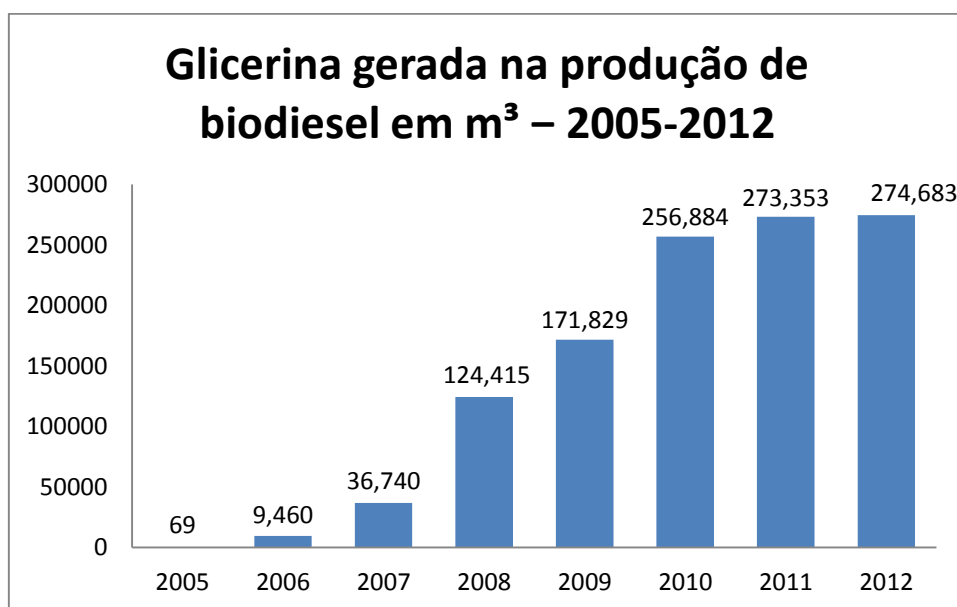


Figura 2 – Gráfico da produção de glicerina obtida a partir da produção de biodiesel (adaptado de ANP, 2012).

Na indústria química a glicerina é utilizada na produção de adesivos, detergentes e papeis. Na indústria de fármacos é usada na composição de cápsulas e xaropes, assim como em cosméticos por ser não-tóxica, não-irritante e sem cheiro. Por ser ainda sem sabor e possuir funções antioxidantes, umectantes e estabilizantes, a glicerina nos alimentos é utilizada na forma de aditivo alimentar. Para a indústria têxtil é usada como forma de amaciar e aumentar a flexibilidade das fibras. Outra aplicação é no processamento de tabaco tornando as fibras do fumo mais resistentes (APOLINÁRIO *et al.*, 2012). A distribuição de glicerina utilizada na indústria é mostrada na Fig. (3).

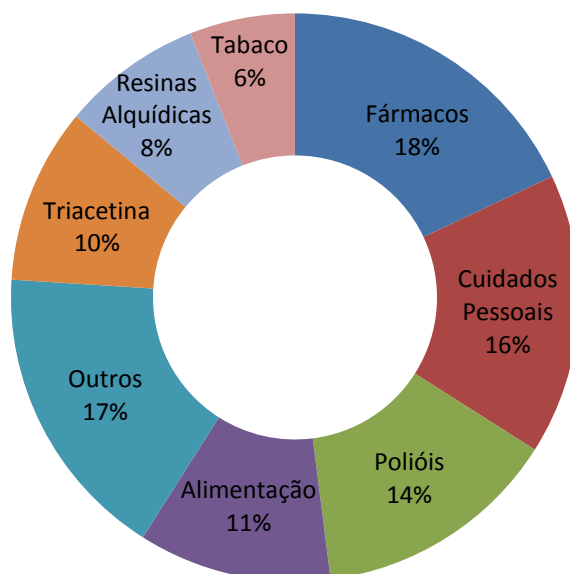


Figura 3- Uso industrial da glicerina em volume (adaptado de BEATRIZ *et al.*, 2011).

2.2. OBTENÇÃO DO GLICEROL VIA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A maior fonte de obtenção de glicerol é a partir da produção de biodiesel. O biodiesel B100 é o que deve ser misturado ao diesel conforme a Lei nº 11.097, de 13 de Janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. A quantidade inicial adicionada à mistura era de 2% v/v em 2008 e em 1º de novembro de 2014 passou a ser de 7% v/v. Com o aumento da demanda pelo uso de biodiesel, segundo a resolução ANP nº 42/2004 que estabelece a definição do biodiesel B100 como “combustível composto de mono-alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais”, acredita-se que a produção de glicerol seja ainda mais intensificada nos próximos anos.

A produção do biodiesel ocorre pela transesterificação entre triglicerídeo e álcool simples (etanol ou metanol) resultando na substituição do grupo éster do glicerol pelo grupo etanol ou metanol (ABREU, 2012). A reação é de equilíbrio dinâmico e 1 mol de triglicerídeo reage com 3 mols de álcool, mediante utilização de catalisador (NaOH ou KOH), conforme mostra a Fig. (4).

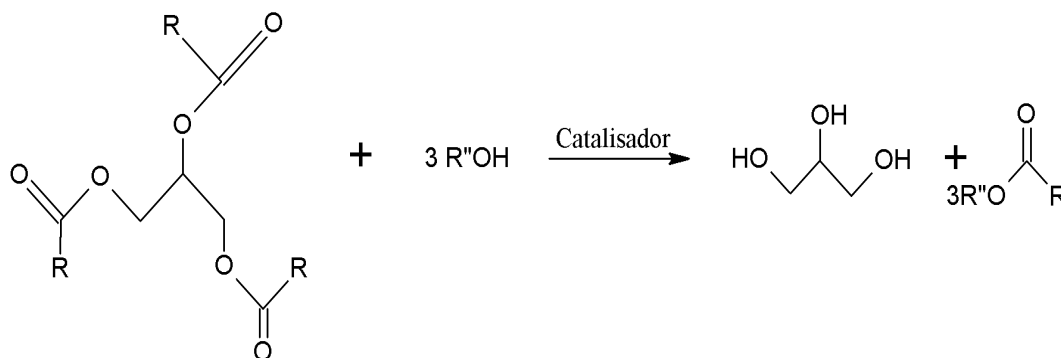


Figura 4 – Reação de transesterificação entre triglicerídeo com álcool (adaptado de MEDEIROS *et al.*, 2010).

Ao fim da reação gera-se um líquido de duas fases: a menos densa composta de biodiesel (ésteres) e a mais densa de glicerol e impurezas (BEATRIZ *et al.*, 2010).

Do total de biodiesel produzido pela reação de transesterificação, apenas 10%, aproximadamente, correspondem a glicerol, como descrevem Beatriz *et al.* (2010), Mendes e Serra (2012) e Rivaldi *et al.* (2007).

No entanto, o glicerol obtido após o processo de transesterificação, conhecido como glicerol bruto, apresenta-se na forma de líquido viscoso pardo escuro, que apresenta, aproximadamente, 30% (m/m) de impurezas. Total de impurezas que depende do tipo de oleaginosa e catálise utilizadas na produção do biodiesel. Dentre as principais impurezas encontradas têm-se álcool (metanol ou etanol), sais, água, óleo residual e catalisador (RIVALDI *et al.*, 2007).

A purificação do glicerol bruto pode ocorrer por combinação de filtração, por destilação a vácuo e por acidulação com ácido concentrado (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) para separação de ácidos graxos e glicerol (RIVALDI *et al.*, 2007). O glicerol resultante do processo de purificação é a glicerina com no mínimo 80% (m/m) de grau de pureza. Para uso industrial, a glicerina precisa de no mínimo 95% (m/m) de grau de pureza, que é obtido por meio da destilação, podendo chegar até a 99,5% (m/m) de grau de pureza (BEATRIZ *et al.*, 2010).

Após o processo de purificação, o glicerol é caracterizado como líquido incolor, viscoso, inodoro, higroscópico, de sabor doce, solúvel em água e álcool, insolúvel em hidrocarbonetos e com risco de explosão se em contato com agentes oxidantes (ARRUDA *et al.*, 2007).

O processo de transesterificação com a obtenção de biodiesel e glicerina destilada podem ser vistos no fluxograma da Fig. (5).

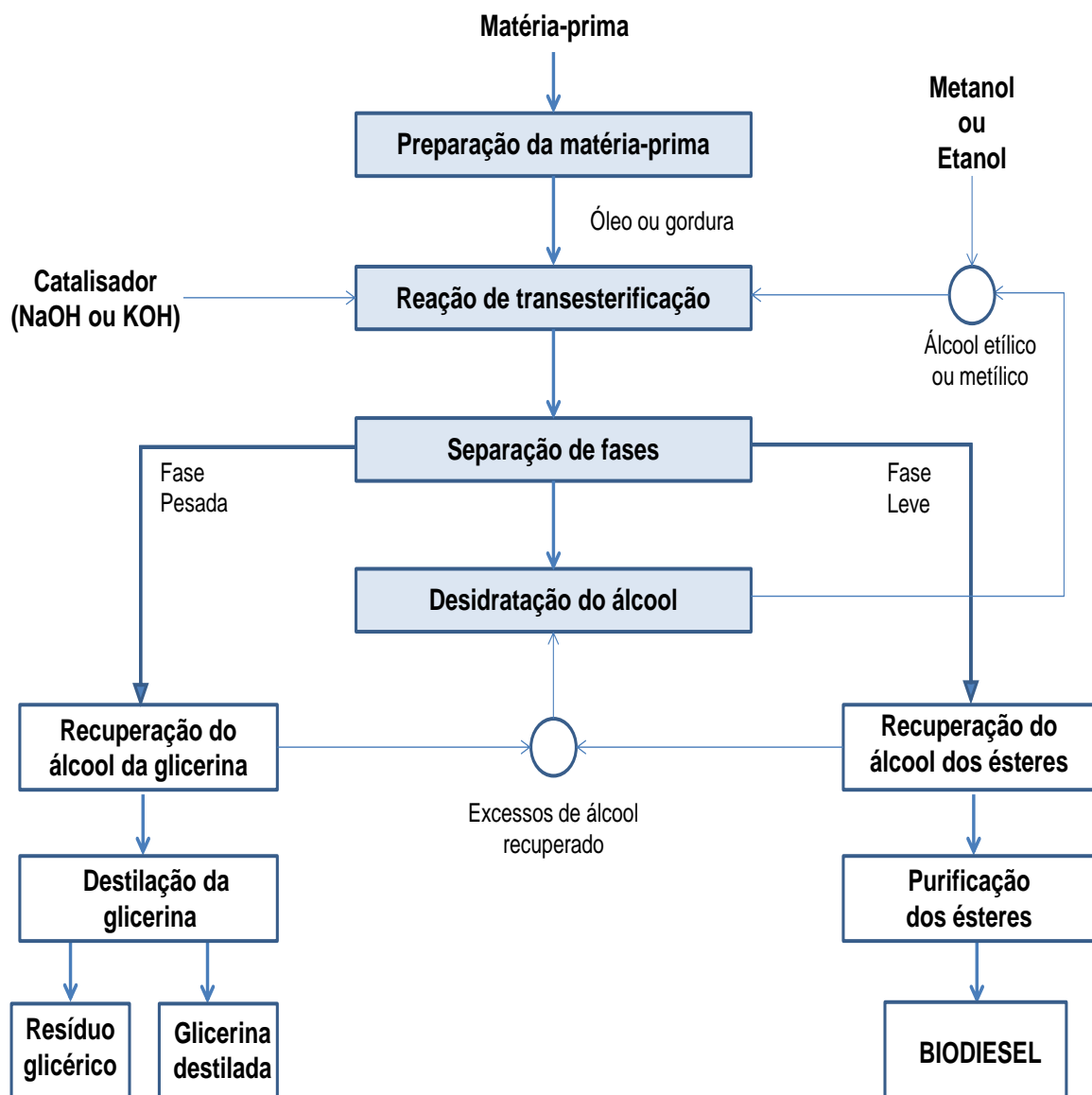


Figura 5 – Processo de transesterificação para obtenção de biodiesel (adaptado de DE ABREU *et al.*, 2012).

2.3. POLIMERIZAÇÃO DO GLICEROL

Os polímeros são conhecidos por serem macromoléculas formadas pela repetição de grande número de unidades químicas, possuindo massa molar da ordem de 10^4 a 10^6 (AKCELRUD, 2007).

Os polímeros podem ser de origem natural, como o amido e o DNA, ou de origem sintética, como o náilon e polietileno, que são obtidos industrialmente por meio da reação de polimerização (LUCAS *et al.*, 2001).

Antunes (2007) define a polimerização como sendo o conjunto de reações onde os monômeros interagem entre si, formando macromoléculas de alto peso molecular. Durante a reação de polimerização, fatores como temperatura, pressão, agitação e presença de catalisadores influenciam na qualidade do polímero a ser obtido.

Os polímeros são classificados de acordo com a reação pela qual ocorre, reação de adição ou reação de condensação, que dependem dos grupos funcionais existentes no monômero (LUCAS *et al.*, 2001). A polimerização por adição pode resultar da sucessiva adição por moléculas de um ou mais tipo de monômero, obtendo homopolímero e copolímero, respectivamente, sem a formação de subprodutos (CAREY, 2008).

Estes polímeros são formados por reações de adição conforme a Fig. (6).

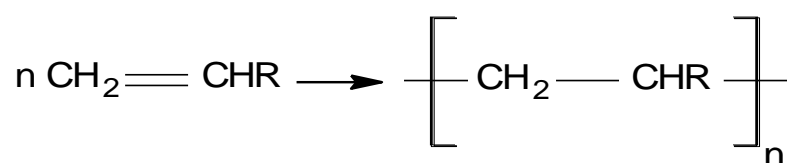


Figura 6 – Reação de polimerização por adição (adaptado de CAREY, 2008).

O radical R pode ser qualquer grupo substituinte, tais como éster, hidrogênio e cetona (LUCAS *et al.*, 2001). A cadeia da Fig. (7) mostra, como exemplo, a polimerização do etileno obtendo o polímero propileno.

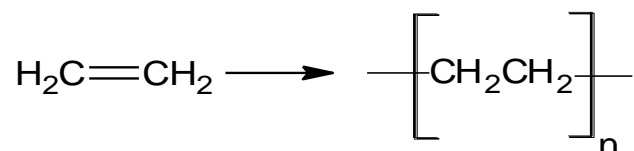


Figura 7 – Reação de polimerização do etileno (adaptado de CAREY, 2008).

Na polimerização por condensação, ocorre a formação de ligações covalentes entre os monômeros com produção e eliminação de pequenas moléculas, como

água, metanol ou ácido clorídrico. A primeira etapa da condensação gera um produto de grupos funcionais reativos que se condensarão com outras moléculas reagentes estendendo a cadeia. O produto gerado conserva os grupos funcionais em ambos os lados da cadeia, o que permite o crescimento (CAREY, 2008). Um esquema com uma reação geral, ocorrendo a eliminação de água pode ser visualizada na Fig. (8).

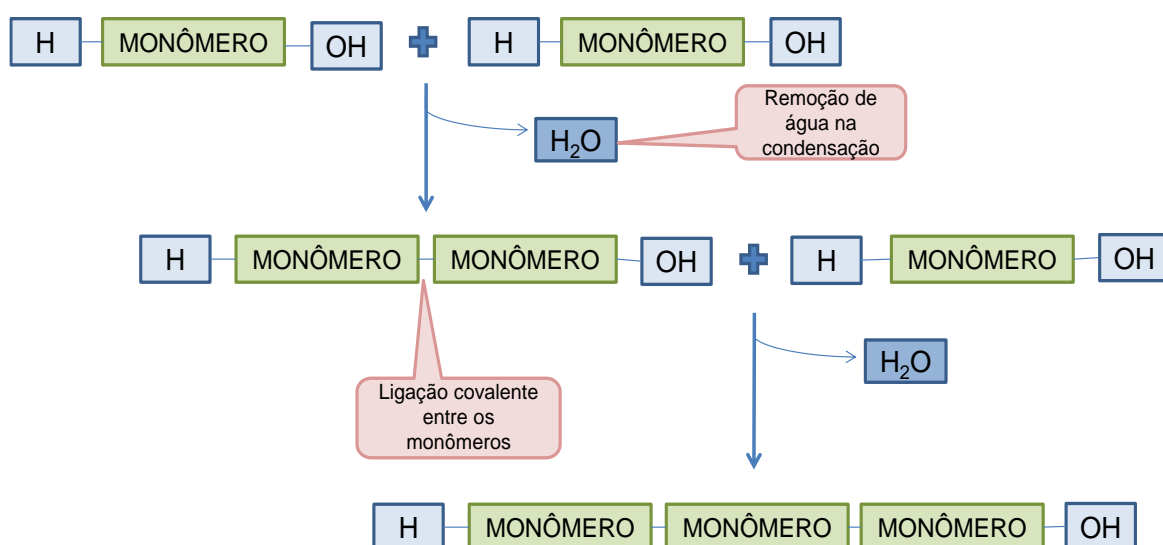


Figura 8 – Esquema para reação de polimerização com eliminação de água (adaptado de EXANAC, 2010).

Os oligômeros e polímeros termofixos de glicerol são obtidos por meio da polimerização do glicerol mediante presença de catalisadores básicos (NaOH ou KOH) ou ácidos (H_2SO_4 ou H_3PO_4) (MEDEIROS *et al.*, 2010).

Para o glicerol, há a combinação de dois grupos OH com consequente liberação de H_2O e variação de massa. Por meio dos grupos hidroxilas presentes, ocorre a condensação do glicerol formando éteres que se tornam cadeias carbônicas variadas com diferentes complexidades (MEDEIROS *et al.*, 2010).

Assim, ao fim da reação de condensação do glicerol obtêm-se oligômeros (pequenos polímeros) e água. Um esquema desta polimerização pode ser visto na Fig. (9).

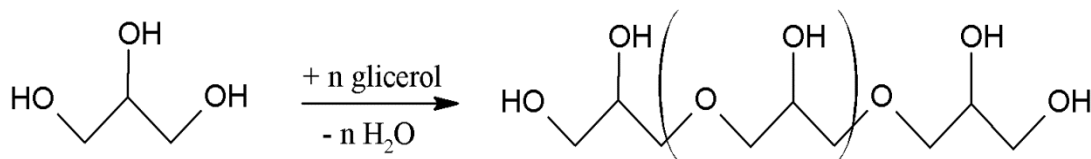


Figura 9 – Polimerização do glicerol (adaptado de MEDEIROS *et al.*, 2010).

Como a reação ocorre sob a presença de catalisador, o seu efeito sob a reação bem como seu rendimento é medido por meio da liberação de H_2O , que está relacionada a condensação entre os grupos OH. Como existem três grupos OH, a condensação entre estes grupos podem gerar ramificações.

Na literatura referente a glicerol, muito se encontra sobre a obtenção de oligômeros de glicerol e pouco sobre a polimerização extensiva, como descreve Medeiros *et al.* (2010). Alguns estudos porém mostram a eficiência da glicerina combinados a outros reagentes.

Azerêdo *et al.* (2010) demonstra a eficiência da sintetização do polímero de glicerina com ácido sebácico na produção de adesivos “verdes”. O polímero obtido possuiu maior estabilidade térmica devido a quantidade de ligações fracas existentes na cadeia, responsáveis por iniciarem o processo de formação de radicais livres que levam à cisão do polímero. Para este caso, os responsáveis foram os carbonos terciários e heteroátomos que estavam presentes em maior quantidade.

Alves *et al.* (2006) relata a produção de um novo material termoplástico obtido pela plastificação do Polímero Poliácridonitrila (PAN) com a glicerina. O polímero obtido foi denominado THERMPAN e contém até 25% de glicerina junto a outros aditivos, possuindo a glicerina alta miscibilidade com a PAN. A glicerina incorporou a hidrofiliabilidade a biodegradabilidade ao polímero formado.

2.4. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS DE GLICERINA POR TGA, DSC E FTIR

Neste trabalho os polímeros de glicerina foram obtidos e caracterizados com relação às suas propriedades térmicas e espectrométricas. Essas técnicas aliadas à variação de massa auxiliaram na identificação dos polímeros de glicerina, como

também contribuíram com informações precisas sobre a eficiência da polimerização por condensação.

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é utilizada para caracterizar a estrutura química dos polímeros por meio da identificação qualitativa dos grupos funcionais presentes. A região do infravermelho do espectro eletromagnético (100 cm^{-1} a 10000 cm^{-1}) é onde a radiação infravermelha, que é invisível neste espectro, é convertida em energia de vibração molecular fornecendo uma frequência característica para cada grupo funcional (SILVERSTEIN *et al.*, 1994).

Certos grupos de átomos dão origem a bandas com determinadas frequências, independentemente da estrutura do resto da molécula. É a presença dessas bandas características que permite a obtenção de informações estruturais úteis por simples inspeção e referência para mapeamento de frequências dos grupos característicos (SILVERSTEIN *et al.*, 1994). A frequência ou comprimento de onda de absorção depende das massas relativas dos átomos, as constantes de força das ligações e a geometria dos átomos.

Por meio da FTIR, Medeiros *et al.* (2010) observou a elevação da temperatura influenciando na diminuição das intensidades relativas do grupos do glicerol e oligômeros bem como a presença de uma banda pertencente a aldeídos.

Guimarães *et al.* (2013) também verificou por meio da técnica de FTIR que a esterificação do glicerol é confirmada com a presença das bandas que podem ser atribuídas a grupos éteres. A Tab. (2) a seguir relaciona alguns valores de absorção (número de onda) a determinados grupos funcionais.

As análises térmicas são métodos pelos quais as propriedades químicas e físicas de uma substância são medidas como função do tempo ou temperatura, estando a amostra submetida à determinada temperatura e atmosfera controlada. A temperatura definida dependerá de cada amostra bem como das propriedades que se desejam analisar (IONASHIRO, 2004).

Tabela 2 - Valores de absorção (adaptado de PERIOTTO, 2012).

Número de onda (cm⁻¹)	Grupo Funcional	Observações
3.640 – 3.610	O-H (livre)	Banda fina, mas forte quando medida em solução diluída.
3.600 - 3.200	O-H (associado)	3.400-3.200: banda forte, larga, resultante da associação polimérica. A intensidade da banda depende da concentração.
1.740 – 1.720	C=O de aldeídos	Absorção sujeita a efeitos de conjugação e de efeito indutivo. Obs: aldeído para avaliar a contaminação por biodiesel.
1.275 – 1.020	C-O de éteres	a. Éteres alifáticos: 1.070 – 1.150 b.
1.200 – 1.050	C-O de álcoois	a. Álcool prim.: ~1.050 b. Álcool sec.: ~1.100 c. Álcool terc.: ~1.150 d.
~920	O-H	Banda larga (deformação angular) de média intensidade, devido à deformação angular fora do plano da C=O de ácidos carboxílicos. Obs: aldeído para avaliar a contaminação por biodiesel.

Segundo Ionashiro (2004), a Termogravimetria (TGA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) encontram-se dentre as técnicas de análise existentes

mais utilizadas e serão aqui utilizadas para caracterização da variação de massa e entalpia, conforme mostra a Tab. (3).

Tabela 3 - Propriedades físicas das Análises a serem utilizadas.

Técnica	Propriedade	Utilização
Análise Termogravimétrica (TG)	Massa	Mudança de massa por decomposição, e interação com a atmosfera.
Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	Entalpia	Efeito do calor em mudança de fase e decomposição.

Na Análise Termogravimétrica (TGA), a variação da massa da amostra é medida conforme aumento ou diminuição de temperatura (IONASHIRO, 2004). A TGA fornece a variação da quantidade de massa sofrida pelo polímero através da degradação térmica indicando a temperatura em que acontecem as transformações físico-químicas. Um exemplo de curva de TGA mostrando a diminuição da massa com aumento da temperatura é mostrado na Fig. (10).

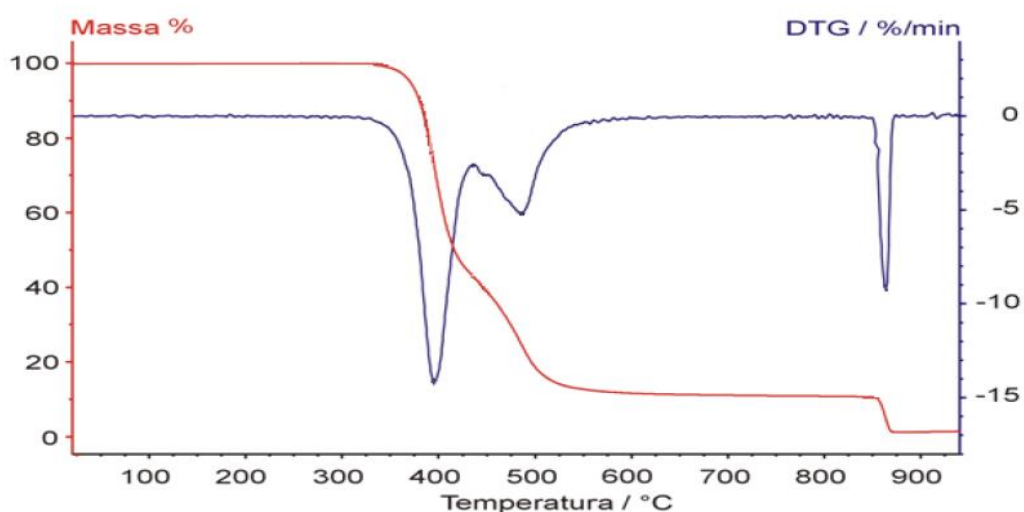


Figura 10 – Curvas de TGA (em vermelho) e a derivada DTG (em azul) (adaptado de CANEVAROLO, 2007).

A variação de massa pode ocorrer por decomposição térmica, vaporização e interação com a atmosfera e é medida por meio de uma termobalança obtendo-se curvas termogravimétricas, que servirão para analisar as variações sofridas (IONASHIRO, 2004).

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é utilizada para determinar as variações de entalpia na amostra, identificando as mudanças nas propriedades físicas do polímero em função da temperatura. Assim, é medida a diferença de energia fornecida entre a amostra e determinado material de referência, quando estes são submetidos à variação de temperatura (IONASHIRO, 2004). Por meio das curvas fornecidas pela amostra e pelo material de referência, verifica-se se a reação ocorreu de forma endotérmica ou exotérmica. Uma curva típica de DSC é mostrada na Fig. (11), onde observa-se que com o aumento da temperatura, um pico (endotérmico ou exotérmico) é criado alterando o valor do calor específico.

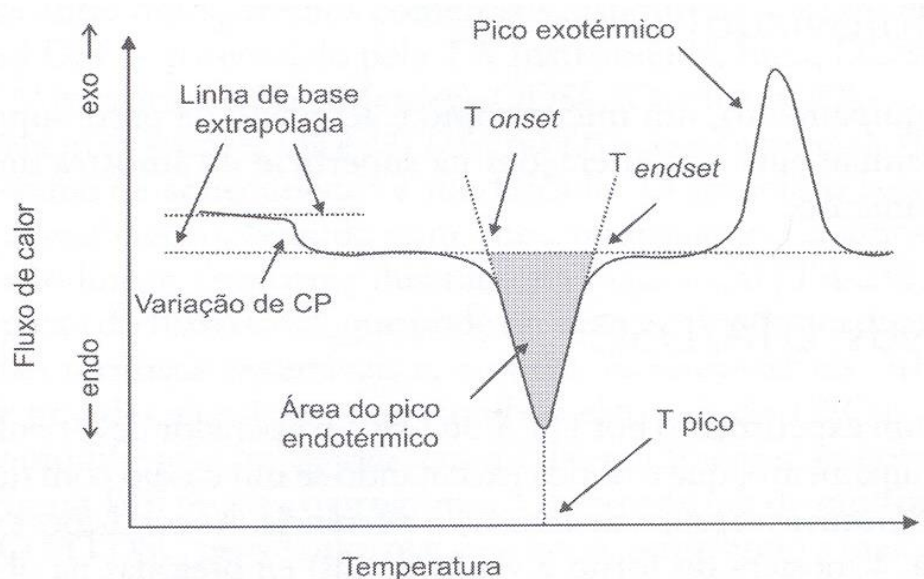


Figura 11 – Curva típica de DSC (CANEVAROLO, 2007).

Os polímeros obtidos por Azerêdo *et al.* (2013) foram caracterizados por TGA e DSC de modo que a análise das curvas mostraram redução nos valores de transição vítrea.

3. METODOLOGIA

3.1. POLIMERIZAÇÃO DO GLICEROL

Verificou-se o efeito da concentração de catalisador H_2SO_4 (1; 2; 3 e 5% mol, em relação ao número de mols de glicerol) na transformação do glicerol (0,27 mol – 25 g). Para cada concentração de catalisador, preparou-se uma solução aquosa com 5 mL de água destilada.

Para tal análise, foram utilizadas a Glicerina *pro analysis* (P.A.) e a Glicerina de Soja. Os béqueres utilizados foram higienizados adequadamente, secos, identificados e tiveram suas respectivas massas medidas e anotadas. Em cada béquer, foram adicionados 25 g de glicerol e, em seguida, o volume adequado da solução de catalisador. Os béqueres foram então colocados em banho térmico de óleo de soja previamente aquecido a 150°C em uma chapa aquecedora, por 120 minutos, conforme mostrado na Fig. (12).



Figura 12 – Sistema de aquecimento pra transformação de glicerol (MEDEIROS *et al.*, 2011).

Para determinadas amostras, houve agitação constante durante toda a reação, o que facilitou a liberação de vapores de água e a aceleração da reação. Para isso, utilizou-se a agitação proveniente da chapa aquecedora.

As amostras de Glicerina P.A. contém concentrações de H_2SO_4 a 1; 2; 3 e 5% mol. As reações de 1% mol e 2% mol foram realizadas em duplicada, sendo uma reação sob agitação e outra sem agitação. As amostras com Glicerina de Soja foram realizadas apenas com 3% mol e 5% mol de H_2SO_4 e sob agitação.

3.2. ACOMPANHAMENTO DA POLIMERIZAÇÃO POR AVALIAÇÃO DE MASSA.

Para cada concentração de catalisador H_2SO_4 (1; 2; 3 e 5% mol) nos tipos de glicerina, foram realizadas medidas de massa (béquer + glicerina + solução catalisador) a cada 15 minutos após a retirada do banho térmico e limpeza externa do béquer.

3.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS POLÍMEROS DE GLICERINA POR FTIR.

Antes das análises, as amostras de polímeros permaneceram 24 h em estufa a 70°C e depois colocadas no dessecador. As amostras foram caracterizados por FTIR em um espectrômetro da Thermo Scientific Nicolet iS10, como mostrado na Fig. (13), equipado com detector de DTGS com acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com janela de seleneto de zinco (ZnSe). As amostras foram analisadas entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ com intervalos de 4 cm^{-1} e 128 scans.



Figura 13 – Espectrômetro Thermo Scientific Nicolet iS10.

3.4. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS POLÍMEROS DE GLICERINA POR TGA - DSC

Os ensaios de caracterização foram feitos em cadinho de alumina aberto com cerca de 10 a 15 mg de amostra e com faixa de temperatura de 30 a 500°C sob atmosfera de N₂ com fluxo de 100 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

As amostras foram analisadas em um analisador térmico da TA Instruments, modelo SDT Q600 TGA - DSC, conforme mostrado na Fig. (14).



Figura 14 - Analisador TA Instruments, modelo SDT Q600 TGA - DSC.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. AVALIAÇÃO POR MASSA

A porcentagem da perda de massa durante o processo de polimerização das amostras pode ser acompanhada pelo gráfico da Fig. (15).

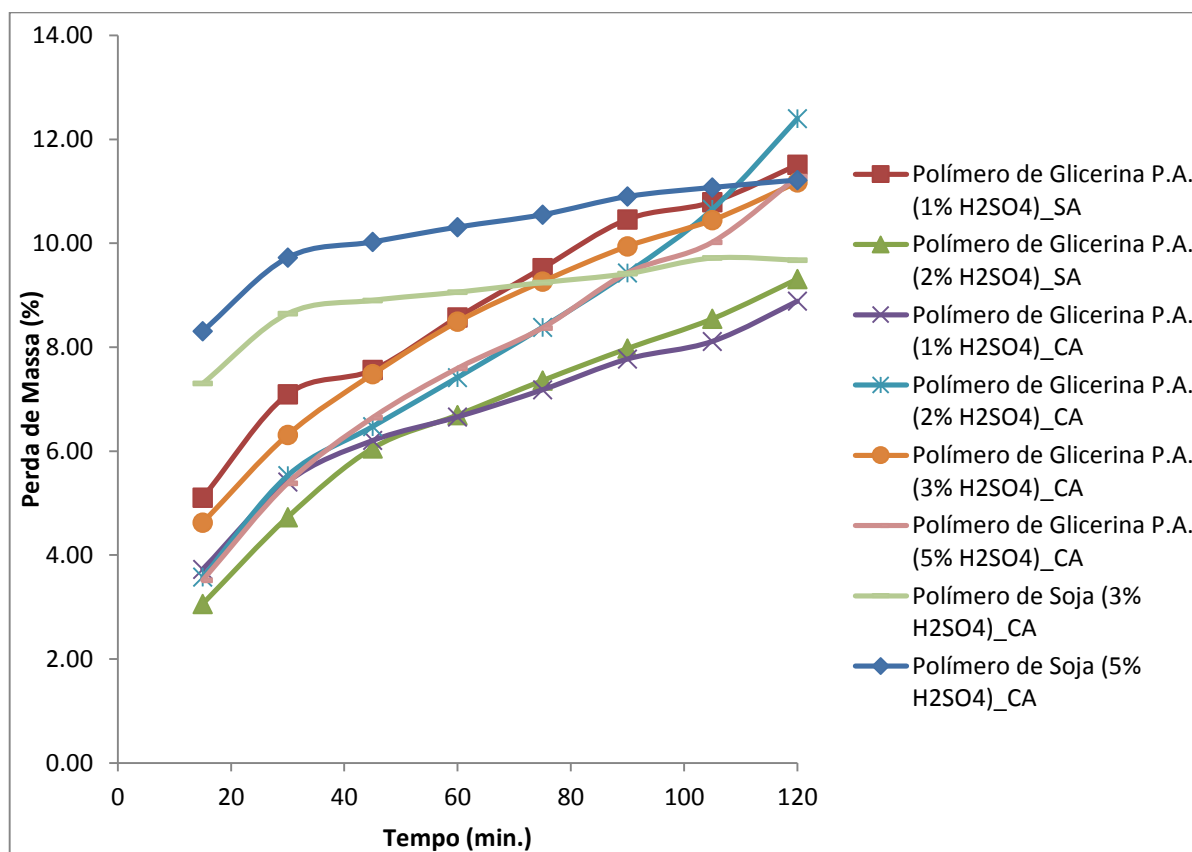


Figura 15 – Perda de massa (%) dos polímeros em função do tempo (_CA: com agitação, _SA: sem agitação).

O gráfico define um perfil linear para a perda em relação a todas as amostras bem como a similaridade de perda em pares de amostras, assim observados: Polímero de Soja 3% e 5%, Polímero de glicerina P.A. 2%_CA e 5%_CA, Polímero de glicerina P.A. 1%_SA e 3%_CA, Polímero de glicerina P.A. 2%_SA e 1%_CA.

Esta perda de massa pode ser atribuída à liberação da molécula de água a partir da condensação entre moléculas de álcool para o processo de polimerização do glicerol (MEDEIROS *et al.*, 2010).

O comportamento de perda de massa visualizado nos gráficos mostra uma tendência linear, desta forma, as equações de linearidade podem ser obtidas para a determinação desta perda de massa em função do tempo (t). A Tab. (4) mostra as equações para cada uma das reações de polimerização.

Tab. (4) – Equação de linearidade e R^2 .

Amostra	Equação	R^2
Polímero de Glicerina P.A. 1% H_2SO_4 (Sem agitação)	$Y = 0,0579t + 9,9186$	0,9684
Polímero de Glicerina P.A. 2% H_2SO_4 (Sem agitação)	$Y = 0,055t + 3,0067$	0,9573
Polímero de Glicerina P.A. 1% H_2SO_4 (Com agitação)	$Y = 0,0435t + 3,8048$	0,9482
Polímero de Glicerina P.A. 2% H_2SO_4 (Com agitação)	$Y = 0,0772t + 2,7743$	0,9882
Polímero de Glicerina P.A. 3% H_2SO_4 (Com agitação)	$Y = 0,0593t + 4,4658$	0,9638
Polímero de Glicerina P.A. 5% H_2SO_4 (Com agitação)	$Y = 0,0688t + 3,1374$	0,9807
Polímero de Glicerina de Soja 3% H_2SO_4 (Com agitação)	$Y = 0,0188t + 7,7251$	0,7909
Polímero de Glicerina de Soja 5% H_2SO_4 (Com agitação)	$Y = 0,0238t + 8,6585$	0,8591

A eficiência das equações de determinação pode ser comprovada pelos coeficientes de determinação R^2 , já que quanto mais próximo de 1 este valor se aproxima, melhor é o ajuste da curva aos meios reacionais.

O rendimento do H_2SO_4 como catalisador na reação pode ser acompanhado pela liberação de moléculas de água durante o processo de polimerização. Assim, o aumento da concentração do catalisador na reação gera o aumento de condensação entre os grupos OH ocorrendo maior formação e liberação de H_2O (MEDEIROS, LAGO, 2011). Tal efeito pode ser observado nos Polímeros de Glicerina de Soja, onde ocorreu maior perda de massa para a concentração de 5% mol H_2SO_4 .

Para os Polímeros de Glicerina P.A., observa-se que a maior perda de massa ocorreu em concentrações de 1% mol H_2SO_4 sem condição de agitação e 2% mol H_2SO_4 sob condição de agitação. Estes resultados podem evidenciar o limite máximo de concentração do catalisador na reação, uma vez que a perda de massa não acompanha o aumento da concentração de catalisador (MEDEIROS, LAGO, 2011).

4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS POLÍMEROS DE GLICERINA POR FTIR.

Das análises de FTIR, foram obtidos espectros em separado, para a polimerização da Glicerina P.A. e para a polimerização da Glicerina de Soja.

Para as amostras de Glicerina P.A. sem condição de agitação, tem-se o conjunto de espectros na Fig. (16). Nestes espectros, os Polímeros de Glicerina obtidos a partir de reações de condensação utilizando H_2SO_4 foram relacionadas à Glicerina P.A. .

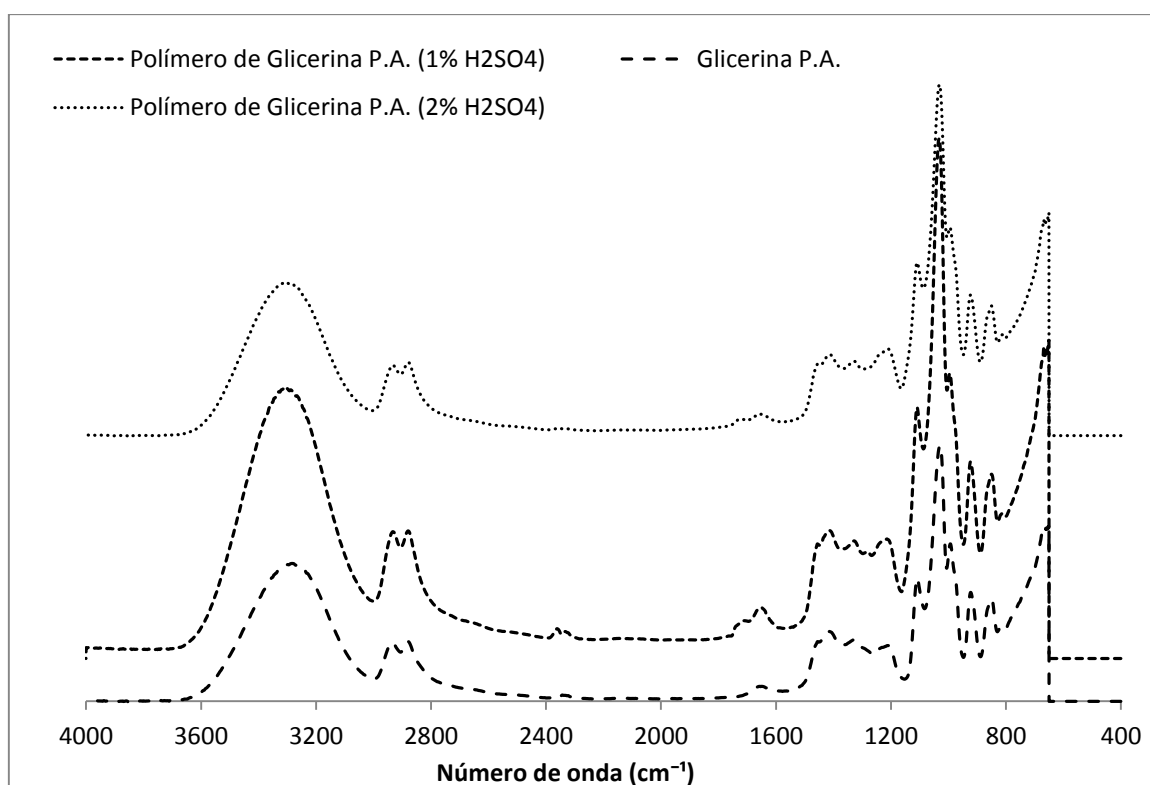


Figura 16 – Espectros de Infravermelho de Glicerina P.A. e Polímeros de Glicerina P.A. sem condição de agitação.

Observa-se nos espectros acima a similaridade das bandas presentes nas amostras, mudando apenas a intensidade com que elas ocorrem.

Os grupos característicos presentes em todas as amostras são: OH em ligação intermolecular (3293 cm^{-1}), alcanos (2891 a 2860 cm^{-1}) e álcool primário (1026 cm^{-1}). Observa-se ainda na amostra de Polímero de Glicerina P.A. (1% mol H_2SO_4) a ocorrência de um pico representando a banda de 1122 cm^{-1} relativo ao

éter alifático, devido à deformação assimétrica de C—O—C (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). A presença marcante deste espectro demonstra a polimerização, se comparado à Glicerina P.A., e maior grau de polimerização se comparado ao Polímero com 2% mol H₂SO₄.

Para as amostras de Glicerina P.A. sob condição de agitação, tem-se gráficos espectros mostrados na Fig. (17). Nestes espectros, os polímeros de glicerina obtidos a partir de reações de condensação utilizando H₂SO₄ foram relacionados à Glicerina P.A. .

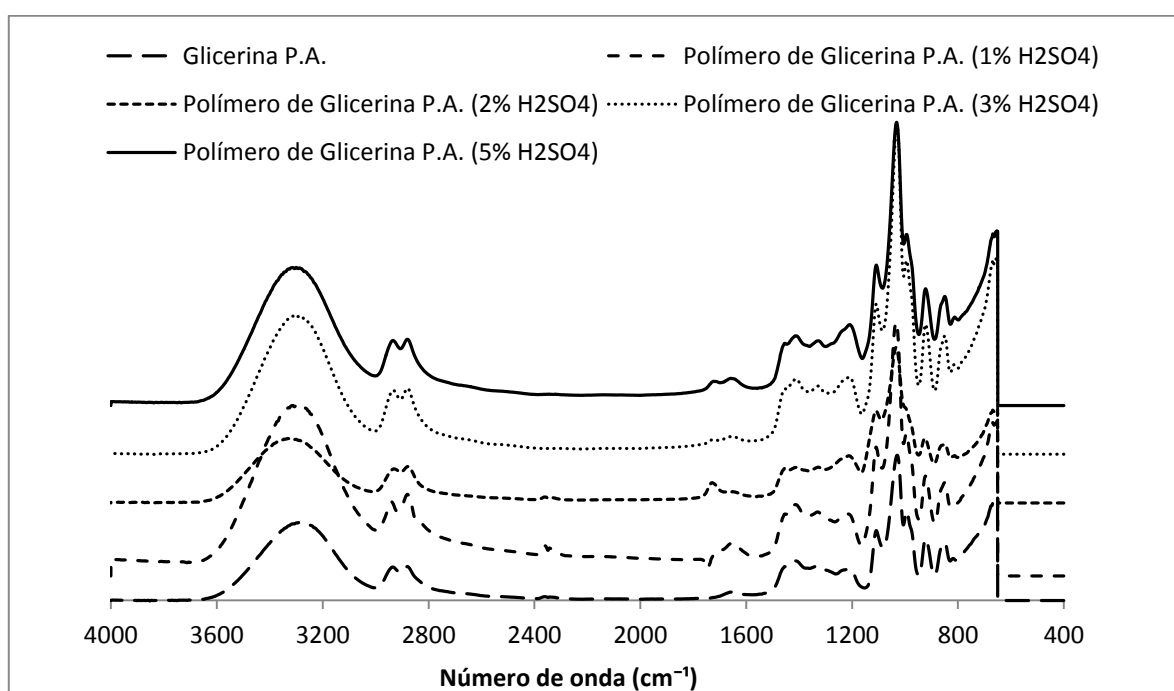


Figura 17 - Espectros de Infravermelho de Glicerina P.A. e Polímeros de Glicerina P.A. sob condição de agitação.

Como observado na polimerização sem condição de agitação, as bandas presentes nessa análise se repetem mudando apenas a intensidade com que se apresentam.

Os grupos característicos presentes em todas as amostras são: OH em ligação intermolecular (3293 cm⁻¹), alcanos (2891 a 2860 cm⁻¹) e álcool primário (1026 cm⁻¹). Observa-se ainda a presença marcante da banda 1121 cm⁻¹ relativa ao éter alifático nos polímeros a 1% mol, 2% mol e 3% mol de H₂SO₄, indicando maior grau de polimerização se comparado ao polímero de 5% mol H₂SO₄.

Outro fato a observar é a intensidade do pico da banda de OH. Do gráfico, tem-se que o Polímero a 2% mol H_2SO_4 foi o único a apresentar a diminuição de intensidade do pico da banda de OH se comparado à intensidade da Glicerina P.A.. Relacionando esta perda de intensidade do pico de OH à presença marcante da banda de éter, tem-se que a concentração de 2% mol foi a mais eficiente para a polimerização da glicerina sob condição de agitação.

Para a Glicerina de Soja sob condição de agitação e diferentes concentrações de H_2SO_4 , tem-se os espectros na Fig. (18).

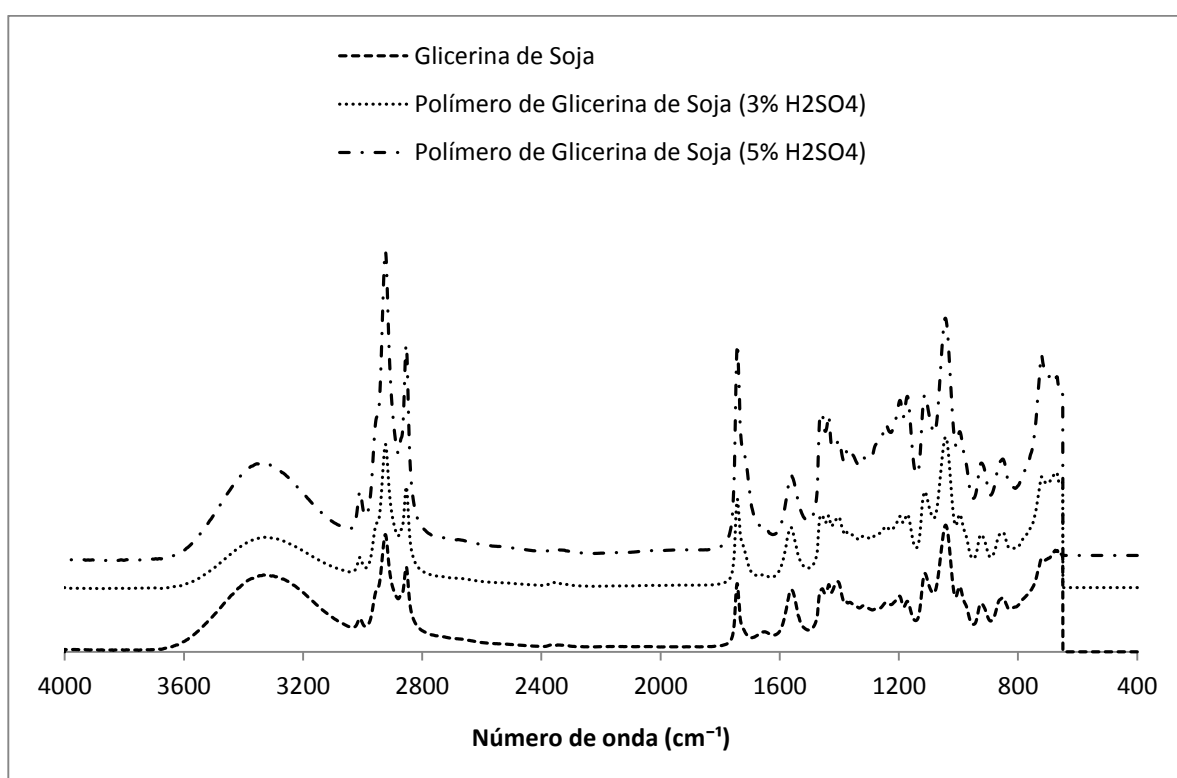


Figura 18 - Espectros de Infravermelho de Glicerina de Soja e Polímeros de Glicerina de Soja sob condição de agitação.

As bandas encontradas na amostra são: OH em ligação intermolecular (3293 cm^{-1}), alquenos (2920 cm^{-1}), éster (1740 cm^{-1}) e éter (1125 cm^{-1}).

A ocorrência da banda 1740 cm^{-1} revela a presença de compostos insaturados presentes na produção do biodiesel de soja e consequentemente no processo de obtenção da glicerina (DOS SANTOS *et al.*, 2012). A presença da banda 1740 cm^{-1} refere-se à ineficiência da separação entre as fases contendo éster (fase superior) e glicerina (fase inferior), no processo de separação da glicerina do

biodiesel (CANDEIA, 2008). A presença do éter identifica a polimerização da glicerina.

4.3. CARACTERIZAÇÃO POR TGA e DSC

As curvas TGA para cada tipo de glicerina com diferentes concentrações de H_2SO_4 são mostradas a seguir juntamente com as curvas DTG (derivada da curva termogravimétrica) equivalentes, atrelando assim a cada estágio de degradação a temperatura de degradação associada.

Para a Glicerina P.A. e Polímeros de Glicerina P.A. com concentrações de H_2SO_4 , sem condição de agitação, tem-se as curvas TGA e DTG mostradas na Fig. (19).

Das curvas TGA e DTG apresentadas, tem-se que a Glicerina P.A. possui apenas um estágio de degradação sem a presença de resíduo, enquanto os Polímeros de Glicerina P.A. possuem dois estágios de degradação com a presença de resíduo.

Analisando as curvas TGA, é possível observar a similaridade do comportamento dos Polímeros de Glicerina P.A. bem como a similaridade do 1º estágio de degradação dos Polímeros de Glicerina P.A. com a Glicerina P.A..

O 1º estágio de degradação dos Polímeros de Glicerina P.A. refere-se à degradação da água presente na amostra e começo da degradação da própria glicerina, uma vez que, após este ponto, a Glicerina P.A. continua a degradar-se totalmente, sem ocorrência significativa de resíduo.

A ocorrência do 2º estágio de degradação refere-se à estrutura do polímero, uma vez que as moléculas presentes neste material demandam maior tempo e temperatura para se degradarem, já que algumas ligações químicas provenientes da polimerização retardam a degradação do material. Para a análise até 500°C há a presença de resíduo, significando que seria necessário maior temperatura para degradação completa do material.

Para o comportamento similar dos Polímeros citados, tem-se a preparação da amostra sem condição de agitação onde a interação entre a glicerina e a solução de H_2SO_4 será baixa, e seu comportamento pouco variará mesmo aumentando a concentração do ácido na solução.

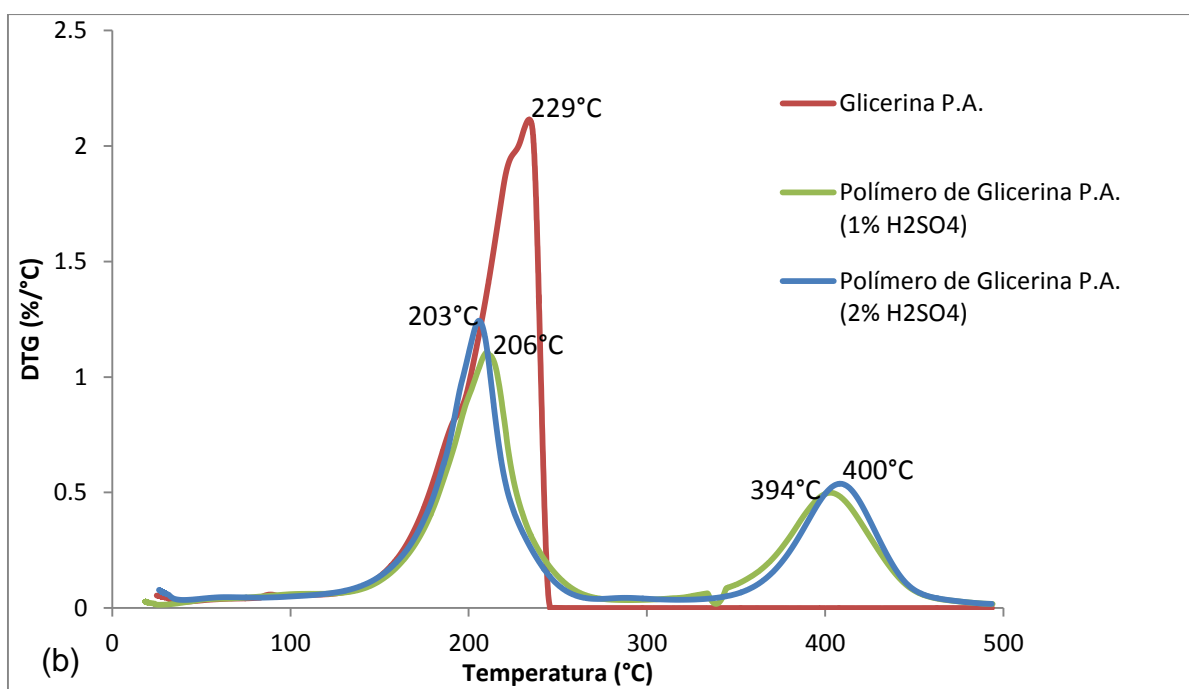
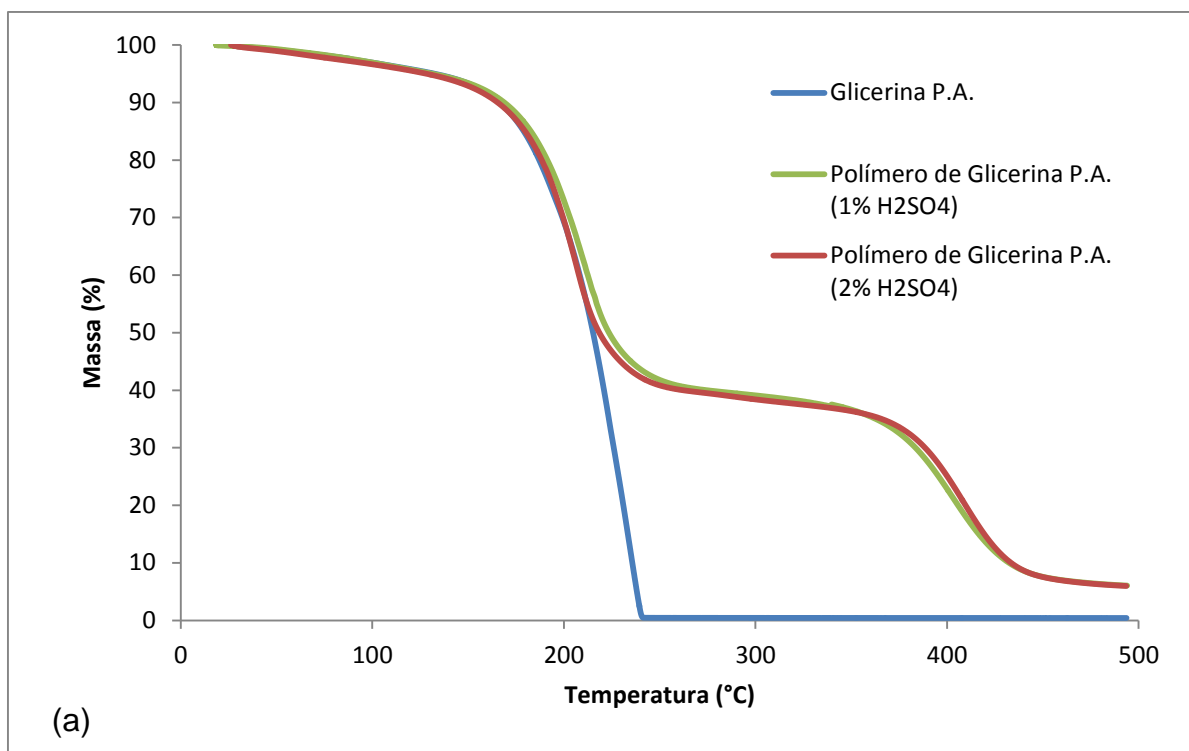


Figura 19 – Curvas TGA e DTG para Polímeros de Glicerina P.A. em comparação a Glicerina P.A., sem condição de agitação.

Para a Glicerina P.A. e Polímeros de Glicerina P.A. com concentrações de H_2SO_4 , sob condição de agitação, tem-se as curvas da Fig. (20).

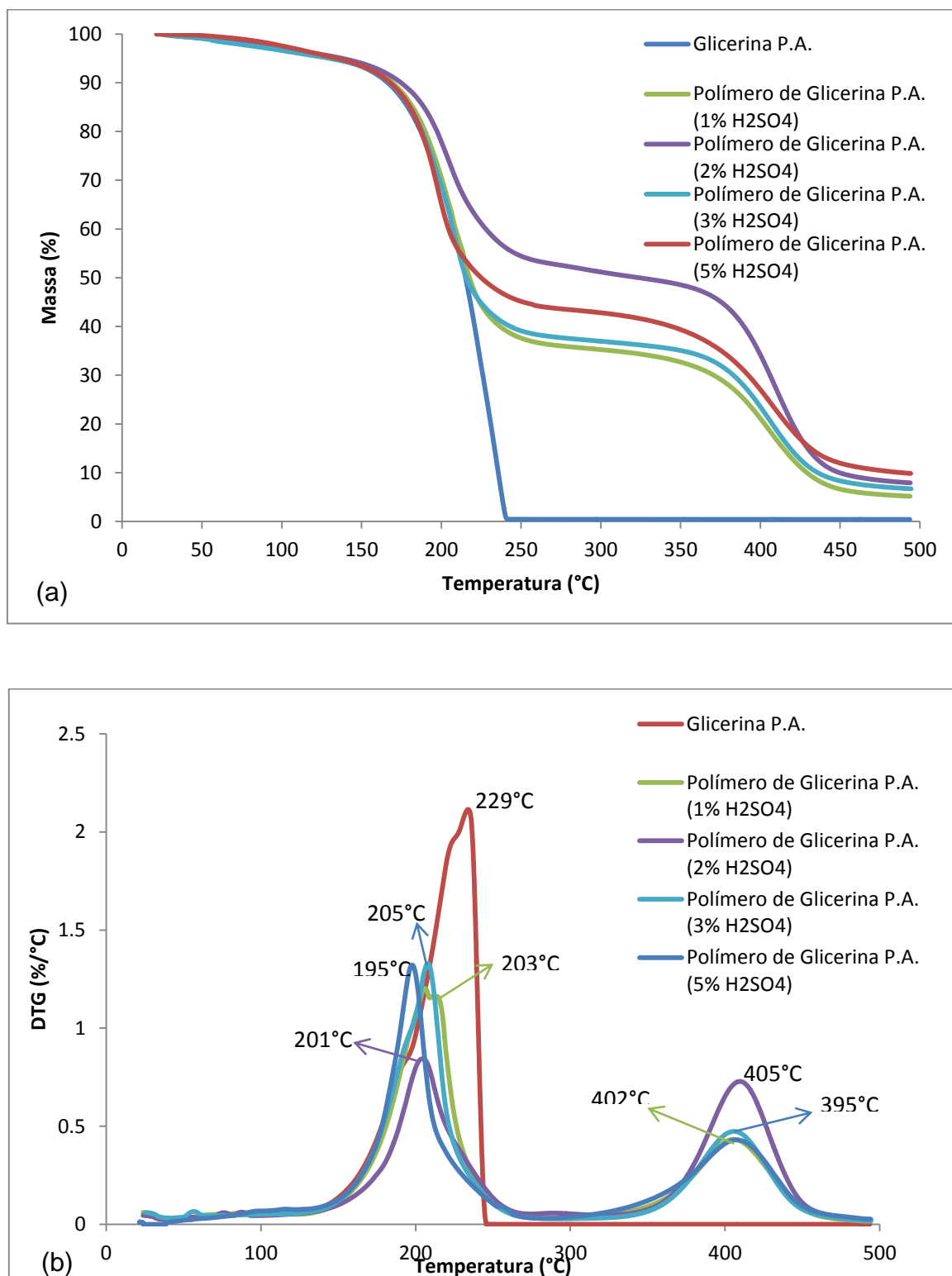


Figura 20 – Curvas TGA e DTG para Polímeros de Glicerina P.A. em comparação a Glicerina P.A., sob condição de agitação.

Conforme apresentado nas Figuras, é possível notar a diferença entre o número de estágios de degradação para a Glicerina P.A. para os Polímeros de Glicerina P.A..

A partir das curvas, tem-se a similaridade do comportamento dos Polímeros de Glicerina P.A. quanto à ocorrência do número de estágios de degradação.

O comportamento das amostras de Polímeros às concentrações de 1% mol e 3% mol H_2SO_4 se mantém praticamente iguais. O Polímero à concentração de 5% mol H_2SO_4 possui comportamento inferior se comparado à concentração de 2% mol H_2SO_4 .

Para o 1º estágio de degradação dos Polímeros de Glicerina P.A. a 1% mol, 3% mol e 5% mol H_2SO_4 , tem-se a similaridade destes com o pico de degradação da Glicerina P.A., onde ocorre a degradação da água e de parte da glicerina. Para o Polímero de Glicerina P.A. 2% mol H_2SO_4 , nota-se que a temperatura necessária para início deste estágio de degradação é ligeiramente maior se comparada às demais temperaturas, inferindo então que há a formação de ligações químicas complexas devido à polimerização da glicerina e a presença potencial de éter, por onde se dará o início da degradação (DE PAOLI, 2008).

Para o 2º estágio, as temperaturas de degradação são similares, porém a porcentagem de perda de massa para a concentração do Polímero de Glicerina P.A. 2% mol H_2SO_4 é menor se comparada às demais. Tal perda é devido à baixa degradação que ocorre em polímeros quando estes são aquecidos. Assim, tem-se que maior polimerização ocorreu a 2% mol.

Como obtido na curva TGA, tem-se que a concentração de 2% mol H_2SO_4 apresenta maior eficiência de polimerização sob a condição de agitação.

Para a Glicerina de Soja e Polímeros de Glicerina de Soja a diferentes concentrações de H_2SO_4 , sob condição de agitação, tem-se as curvas da Fig. (21). As análises de Glicerina de Soja e dos Polímeros de Soja possuem três picos de degradação indicando maior quantidade de materiais a serem degradados se comparados às amostras de Glicerina P.A.. A presença de resíduos pode indicar a presença de impurezas presente na glicerina como também temperatura insuficiente para degradação total do polímero obtido.

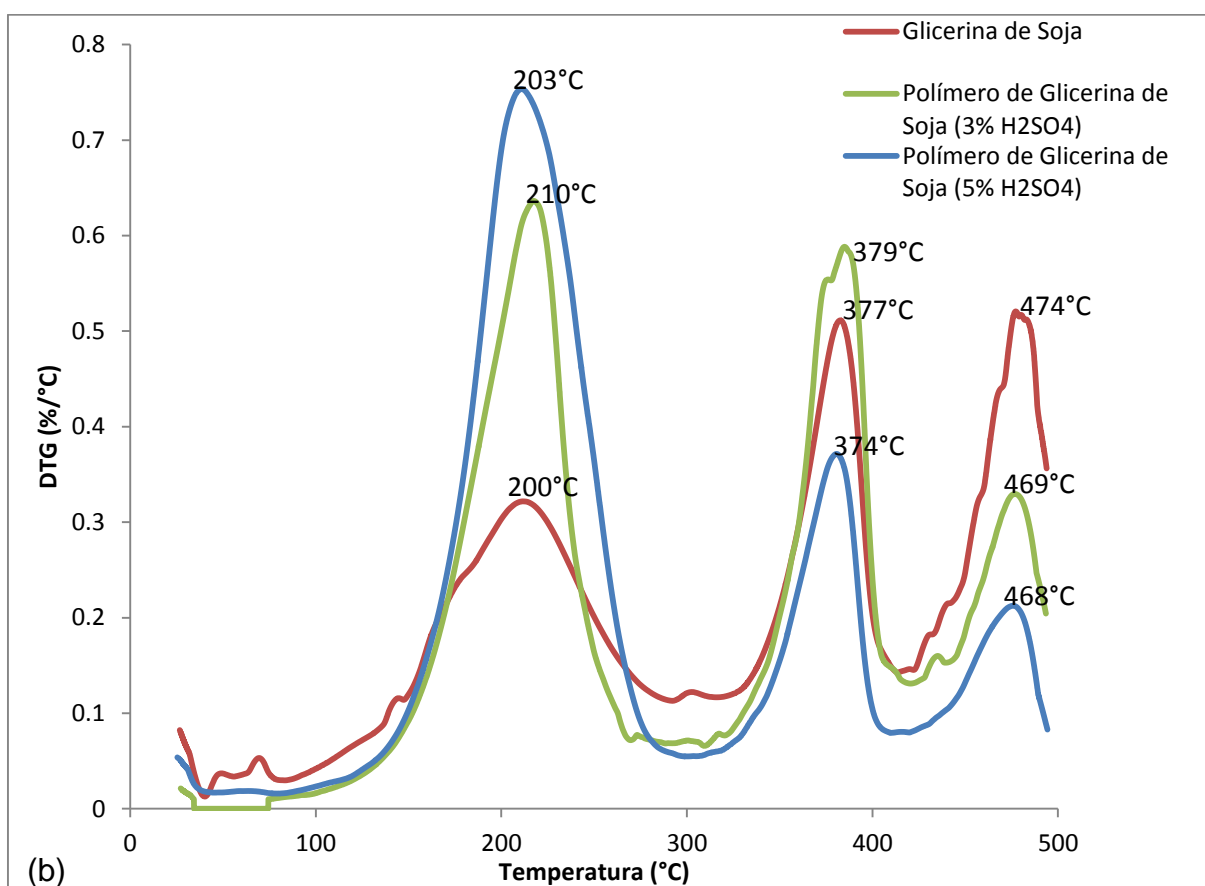
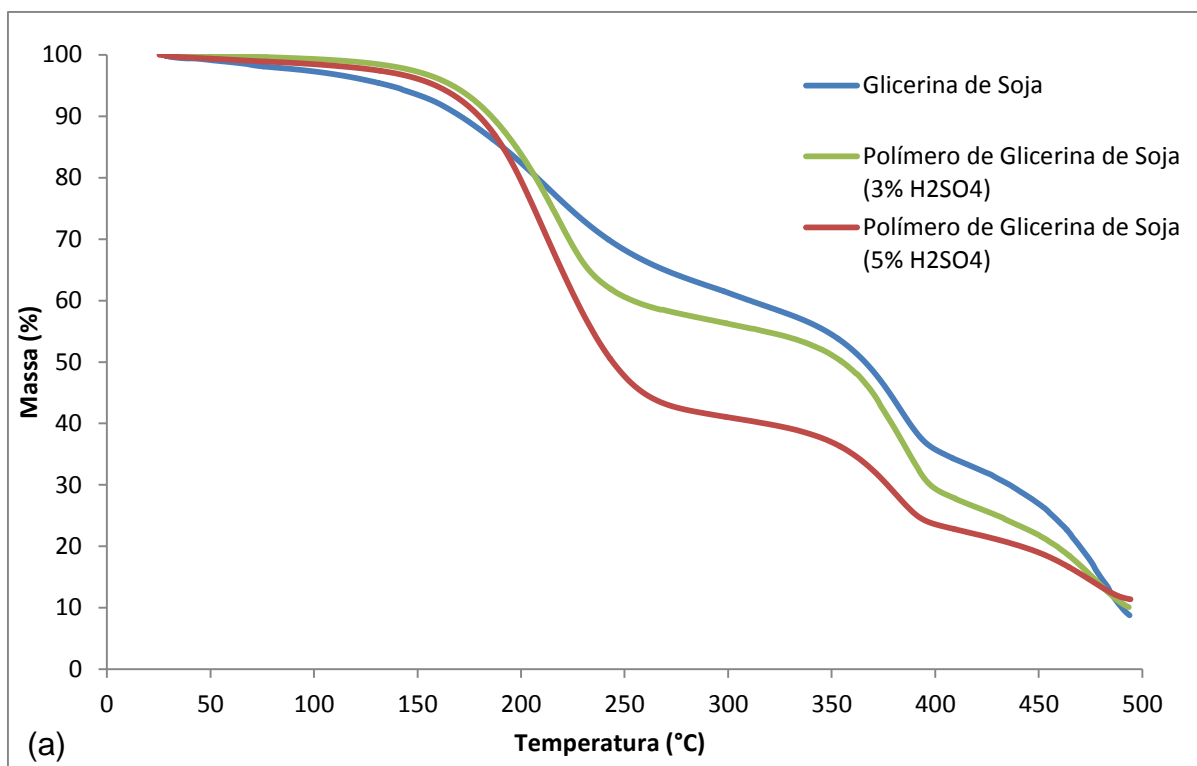


Figura 21 – Curvas TGA e DTG para Polímeros de Soja em comparação a Glicerina de Soja, sob condição de agitação.

O 1º estágio de degradação refere-se à eliminação de água e compostos menos voláteis presentes na glicerina (CANDEIA, 2008). O comportamento para as três amostras se diferenciam neste pico, indicando maior grau de polimerização para a concentração de 3% mol H_2SO_4 devido a maior temperatura requerida para início de perda de massa.

No 2º estágio é possível verificar menor porcentagem de perda de massa para a Glicerina de Soja. Tal perda é relativa a resíduos provenientes do processamento do Biodiesel da Soja, indicando a presença de impurezas (CANDEIA, 2008). A presença de impurezas influencia no resultado, uma vez que não é possível analisar de forma correta as propriedades entre a Glicerina de Soja e o Polímero de Glicerina de Soja, já que o catalisador interage com as impurezas presentes gerando resultados diferentes se comparados ao uso da Glicerina de Soja livre de impurezas.

Para as condições acima apresentadas, o Polímero de Soja a 3% mol H_2SO_4 se mostrou mais estável durante o 1º estágio de degradação, porém para o 2º e 3º estágio, a Glicerina de Soja se mostrou mais estável.

A avaliação total de perda de massa (%) pode ser acompanhada a cada 100°C de análise conforme a Tab. (5) a seguir.

Da tabela, tem-se que a degradação da Glicerina P.A. ocorreu entre 200°C e 300°C e com presença desconsiderável de resíduo, inferindo que houve degradação completa do material, já que esta glicerina é considerada pura.

Para as outras amostras é possível notar a presença de resíduo, que pode ser polímero não degradado, catalisador em excesso ou impureza, para o caso da Glicerina de Soja.

Para as amostras sem condição de agitação, tem-se que a degradação ocorreu de forma linear com a presença de resíduo ao fim da análise. A degradação linear mostra que a quantidade de H_2SO_4 pouco influencia na reação quando não há agitação.

Nas amostras sob condição de agitação, as perdas ocorreram de forma linear até 300°C, temperatura na qual houve menor degradação para a concentração de

H₂SO₄. A menor porcentagem em perda de massa indica maior grau de polimerização devido à complexidade de ligações formadas durante o processo.

Tabela 5 – Acompanhamento de perda de massa (%) a cada 100°C para os Polímeros de Glicerina e Glicerina Pura.

Amostra	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	Resíduo (mg)
Glicerina P.A.	3,06	30,68	99,56	99,58	99,59	0,41
Polímero de Glicerina P.A. 1% mol H ₂ SO ₄ (Sem agitação)	3,05	26,95	60,90	77,13	93,96	6,04
Polímero de Glicerina P.A. 2% mol H ₂ SO ₄ (Sem agitação)	3,36	30,47	61,60	74,87	94,02	5,98
Polímero de Glicerina P.A. 1% mol H ₂ SO ₄ (Com agitação)	3,29	29,33	64,75	78,83	94,83	5,17
Polímero de Glicerina P.A. 2% mol H ₂ SO ₄ (Com agitação)	2,97	22,04	48,83	65,79	92,09	7,91
Polímero de Glicerina P.A. 3% mol H ₂ SO ₄ (Com agitação)	3,37	31,09	63,04	76,46	93,30	6,70
Polímero de Glicerina P.A. 5% mol H ₂ SO ₄ (Com agitação)	2,43	34,64	57,19	72,94	90,16	9,84
Glicerina de Soja	2,70	15,58	38,73	64,23	91,22	8,78
Polímero de Glicerina de Soja 3% mol H ₂ SO ₄ (Com agitação)	0,68	16,15	43,76	70,61	89,89	10,11
Polímero de Glicerina de Soja 5% mol H ₂ SO ₄ (Com agitação)	1,52	20,46	58,99	76,41	88,62	11,38

Para o uso da Glicerina de Soja, tem-se que o Polímero de Glicerina de Soja 3% mol H₂SO₄ manteve a perda de massa em nível intermediário. Para estas amostras registram-se a maior quantidade de resíduo, que podem ser proveniente das impurezas presentes na glicerina utilizada para análise.

Para visualização dos valores do DSC, a Tab. (6) foi obtida para cada entalpia ΔH e Temperatura de Pico conforme obtido em cada amostra.

Tabela 6 – Entalpias e temperaturas de pico a partir das informações das curvas DSC das amostras de Glicerina e Polímero de Glicerina.

Amostra	Estágio 1		Estágio 2		Estágio 3		Estágio 4	
	T _{pico} (°C)	ΔH (J/g)	T _{pico} (°C)	ΔH (J/g)	T _{pico} (°C)	ΔH (J/g)	T _{pico} (°C)	ΔH (J/g)
Glicerina P.A.	55,42	88,98	238,57	490,5	-	-	-	-
Polímero de Glicerina P.A. 1% mol H ₂ SO ₄ (Sem agitação)	45,21	158,2	202,3	107,7	-	-	-	-
Polímero de Glicerina P.A. 2% mol H ₂ SO ₄ (Sem agitação)	55,18	129,7	205,98	116,6	-	-	-	-
Polímero de Glicerina P.A. 1% mol H ₂ SO ₄ (Com agitação)	57,63	143,4	207,73	153,7	-	-	-	-
Polímero de Glicerina P.A. 2% mol H ₂ SO ₄ (Com agitação)	53,64	115,5	203,56	54,62	251,71	2,18	410,73	10,64
Polímero de Glicerina P.A. 3% mol H ₂ SO ₄ (Com agitação)	58,77	102,2	208,93	140,2	-	-	-	-
Polímero de Glicerina P.A. 5% mol H ₂ SO ₄ (Com agitação)	46,25	148,3	200	100,6	246,71	1,74	-	-
Glicerina de Soja	51,89	57,08	216,14	79,72	383,54	8,86	-	-
Polímero de Glicerina de Soja 3% mol H ₂ SO ₄ (Com agitação)	53,66	24,84	223,83	123,7	372,73	17,48	-	-
Polímero de Glicerina de Soja 5% mol H ₂ SO ₄ (Com agitação)	54,03	46,88	211,73	168,4	384,21	9,54	462,54	14,80

Para a análise do DSC, tem-se a especificação da entalpia combinada a temperatura de pico obtendo os estágios de degradação.

Por apresentarem 4 estágios, o Polímero de Glicerina P.A. (2% mol H_2SO_4) e o Polímero de Glicerina de Soja (5% mol H_2SO_4), ambos sob condição de agitação, foram os que apresentaram maiores mudanças físicas em função da temperatura.

Comparando as Temperaturas de pico do DSC com as temperaturas de degradação obtidas do DTG, tem-se que estas são diferentes. Tal diferença deve-se às mudanças físicas ocorridas antes da degradação. Para as mudanças ocorridas a partir do 3º estágio, tem-se que as entalpias são baixas se comparadas às obtidas nos primeiros estágios, indicando maior propensão à mudança à presença de baixa energia, ou seja, menor estabilidade térmica se comparado aos demais.

A ocorrência de polimerização sob presença de H_2SO_4 nas amostras é obtida através das baixas entalpias observadas, já que a interação entre o H_2SO_4 e as moléculas de glicerina diminui a entalpia necessária para a ocorrência de mudanças se comparada à entalpia necessária para mudança da Glicerina P.A. que é de 490,5 J/g.

As energias e entalpias envolvidas no 1º estágio referem-se à degradação da água em início de polimerização com a condensação dos grupos OH e os demais estágios referem-se à degradação do próprio polímero.

5. CONCLUSÕES

Por meio das reações realizadas e das análises obtidas, tem-se que o Polímero de Glicerina P.A. a 2% mol H_2SO_4 obteve maior grau de polimerização se comparado aos Polímeros de Glicerina P.A. e aos Polímeros de Glicerina de Soja.

A interação do H_2SO_4 com a glicerina ocorreu por meio das condições reacionais de agitação aplicadas às amostras e da concentração de ácido aplicada à amostra. Os Polímeros obtidos sob condição de agitação apresentaram comportamentos diferentes uns dos outros se comparados aos obtidos sem condição de agitação, onde a variação da concentração de H_2SO_4 na reação pouco influenciou na mudança de comportamento durante a polimerização. Para a concentração, o limite máximo foi de 2% mol H_2SO_4 para a Glicerina P.A., pois para concentrações maiores, sob condição de agitação, a porcentagem de perda de massa não acompanha esta variação revelando que o aumento da concentração pouco significa na velocidade com que ocorrem as reações de condensação e liberação de água. Para Polímeros de Glicerina de Soja, a maior perda ocorreu à concentração de 5% mol.

Dos espectros obtidos por FTIR, a presença e alta intensidade relativas à banda de éter (1125 cm^{-1}) e diminuição da intensidade da banda de OH (3293 cm^{-1}) indica o grau de polimerização ao fim da reação. Tal efeito foi melhor observado à concentração de 2% mol H_2SO_4 sob condição de agitação utilizando-se a Glicerina P.A.. Para o uso da Glicerina de Soja, tem-se a presença da banda de éster (1740 cm^{-1}) indicando a presença de impurezas na obtenção da glicerina que refletem nos resultados obtidos, já que o H_2SO_4 interage tanto com a glicerina quanto com as impurezas.

A estabilidade térmica dos polímeros ocorreu por meio do menor número de estágios de degradação associados aos Polímeros. Assim, o Polímero de Glicerina P.A. 2% mol H_2SO_4 sob condição de agitação, apesar de ter revelado melhor condição de polimerização, demonstrou baixa estabilidade por possuir 4 estágios de degradação e baixas entalpias associadas a cada estágio. O Polímero de Glicerina de Soja 5% mol H_2SO_4 se mostrou menos estável se comparado à concentração de 3% mol, porém se comparados aos Polímeros de Glicerina P.A. estes se mostraram menos estáveis.

6. REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, L., **Estruturas e Propriedades**, Fundamentos da Ciência dos Polímeros, 2007. 306 p.
- ALVES, N. P., BRITO, C. A., GARCIA, E., **THERMPAN: um novo termoplástico obtido com a Glicerina de Biodiesel**, 2006. Disponível em: <http://www.quimlab.com.br/docs/artigo_poliacrilonitrila_termoplastica.pdf>. Acesso em: 05 maio 2014.
- ANTUNES, A. M. S, **A Estrutura da Indústria de Polímeros**, Setores da Indústria Química Orgânica, 2007, 242 p.
- APOLINÁRIO, F. D. B., PEREIRA, G. F., FERREIRA, J. P., **Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel**, Revista Bolsista de valor, v. 2, n. 1, p. 141-146, 2012.
- ATKINS, P. W., JONES, L., **Química Orgânica II: Polímeros e Compostos Biológicos**, Princípios de Química, 2010. 924 p.
- ARRUDA, P. V., RODRIGUES, R. C. L. B., FELIPE, M. G. A., **Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica**, Revista Analytica, n. 26, p. 56-62, 2007.
- AZERÊDO, M. S., NUNES, M. A. B. S., TOLONI, G. H. D., OLIVEIRA, J. E., DE BARROS, S., MEDEIROS, E. S., **Adesivos “verdes” produzidos a partir de polímeros de glicerol**, In; Congresso Brasileiro de Polímeros, 12, 2013, Florianópolis.
- BEATRIZ, A., ARAÚJO, Y. J. K., DE LIMA, D. P., **Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses esterosseletivas**, Revista Química Nova, São Paulo, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2010.
- BRASIL, Ministério de Minas e Energia, **Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões e unidades da Federação – 2005-2012**, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), 2014.
- CANDEIA, R. A., **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**. 2008. 150 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2008.
- CANEVAROLO Junior, SV. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber. 2007.
- CAREY, F. A., **Polímeros sintéticos**, Química Orgânica, Vol 2, 2008.

DE ABREU, Y. V., DE OLIVEIRA, H. R., LEAL, J. E. C., **Biodiesel**, Biodiesel no Brasil em três atos: Selo Combustível Social, Empresas e Leilões, 2012. 214 p.

DE PAOLI, M. A., **Degradação e Estabilização de Polímeros**, Chemkeys, 2008. 228p.

DOS SANTOS, H. F., CASTILHO-ALMEIDA, E. W., JORIO, A., DE MIRANDA, A. M., ARMOND, R. A. S. Z., ACHETE, C. A., FERREIRA, E. H. M., ANCONI, C. P. A., DE ALMEIDA, W. B., **Estudo teórico e experimental de Espectros Infravermelho de ésteres e ácido graxo presentes na composição do Biodiesel de Soja**, Revista Química Nova, v. 35, n. 9, p. 1752-1757, 2012.

EXANAC, **Condensação**, 2010. Disponível em : <http://www.netxplica.com/figuras_netxplica/exanac/condensacao.png> . Acesso em: 27/05/2014.

FERREIRA, M., MORAIS, L., NICHELE, T. Z., DEL PINO, J. C., **Reações e Propriedades de Compostos Orgânicos**, Química Orgânica, 2007. 149 p.

GUIMARÃES, D. H., LIMA, A. S. C., JÚNIOR, L. C. S. F., GONÇALVES, A. P. B., MIRANDA, C. S., JOSÉ, N. M., **Síntese e caracterização de poliésteres a base de glicerol, ácido ftálico e ácido adípico**, In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 12, 2013, Florianópolis.

IONASHIRO, M., **Gioglito**, Termogravimetria, 2004. 96 p.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. E. C., **Noções Básicas de Polímeros**, Caracterização de Polímeros, 2001.

MARQUES, E. P., DA SILVA, V. D., ALMEIDA, J. M. S., COSTA, H. D., CAVALCANTE, G. H. R., MARQUES, A. L. B., **Metodologia Analítica para Glicerol em Biodiesel: cenário atual**, Revista Caderno de Pesquisas, São Luís, v. 18, n. especial, p. 70-79, 2011.

MEDEIROS, M. A., LAGO, R. M., **Polimerização do glicerol: uma reação simples e versátil para produzir diferentes materiais a partir do coproduto do biodiesel**, Revista Química Nova, v. XY, n. 00, 1-6, 2011.

MEDEIROS, M. A., REZENDE, J. C., ARAÚJO, M. H., LAGO, R. M., **Influência da temperatura e da natureza do catalisador na polimerização do glicerol**, Revista Polímeros, São Carlos, v. 20, n. 3, p. 188-193, 2010.

MENDES, D. B., VALDÉS S., J. C., **Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento**, Revista Liberato, Novo Hamburgo, v.13, n. 20, p. 01 – 134, 2012.

PERIOTTO, D., **Tabela de Valores de Absorção no espectro Infravermelho para Compostos Orgânicos**. Disponível em: <<http://pt.slideshare.net/periotto/tabela-de->

valores-de-absoro-no-espectro-de-infravermelho-para-compostos-orgnicos>. Acesso em: 21 maio 2014.

RIVALDI, J. D., SARROUB, B. F., FIORILO, R., DA SILVA, S. S., **Glicerol de Biodiesel**, Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, n. 37, p. 44-51, 2007.

SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T. C., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. 387 p.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 490 p.